



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|  |           |  |
|--|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類7<br/>C23C 22/16, 22/12, 22/00, C25D 11/36</p>   | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO00/61835</p> <p>(43) 国際公開日<br/>2000年10月19日(19.10.00)</p>  |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP00/02356</p> <p>(22) 国際出願日<br/>2000年4月11日(11.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平11/104592 1999年4月12日(12.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)(JP/JP)<br/>〒102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および<br/>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br/>駒井正雄(KOMAI, Masao)(JP/JP)<br/>吉川雅紀(YOSHIKAWA, Masanori)(JP/JP)<br/>藤本準一(FUJIMOTO, Jun-ichi)(JP/JP)<br/>〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1<br/>東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP)<br/>西村隆男(NISHIMURA, Takao)(JP/JP)<br/>〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地の1<br/>東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi, (JP)</p>  |           | <p>(74) 代理人<br/>太田明男(OHTA, Akio)<br/>〒102-8447 東京都千代田区四番町2番地12<br/>東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: METHOD FOR PRODUCTION OF SURFACE TREATED STEEL SHEET, SURFACE TREATED STEEL SHEET, AND SURFACE TREATED STEEL SHEET COATED WITH RESIN COMPRISING SURFACE TREATED STEEL SHEET AND ORGANIC RESIN COATING THE STEEL SHEET</p> <p>(54)発明の名称 表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板</p> <p>(57) Abstract<br/>A method for producing a surface treated steel sheet which comprises subjecting a steel sheet to a dipping treatment or an electrolysis treatment in an aqueous solution containing one or more of oxysulfates of Mo, Ti, V and Zr, a P compound and a Zn compound, or, in an aqueous solution further containing a significant amount of one or more of sulfates of Mg and Al and/or a phosphonate in addition to the above; a surface treated steel sheet; and a surface treated steel sheet coated with a resin comprising a surface treated steel sheet and a resin coating the steel sheet which is produced by coating the surface treated steel sheet produced by the above method with an organic resin. The surface treated steel sheet has sufficient resistance to corrosion and sufficient adhesiveness with a resin to replace a surface treated steel sheet which has been subjected to a chromate treatment.</p> |           |  |

(57)要約

本発明は、クロメート処理を施した表面処理鋼板に替わる、耐食性、および有機樹脂皮膜の密着性に優れた表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板を提供することを目的とする。このため、本発明においては、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理、または電解処理し、さらに、Mg、Alの硫酸塩の一種以上および/またはホスホン酸塩を積極的に加えた水溶液中での、鋼板の浸漬処理または電解処理を施して表面処理鋼板とし、さらにその表面処理鋼板に有機樹脂を被覆して樹脂被覆表面処理鋼板とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |            |                   |               |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦     | DM ドミニカ    | KZ カザフスタン         | RU ロシア        |
| AG アンティグア・バーブーダ | DZ アルジェリア  | LC セントルシア         | SD スーダン       |
| AL アルバニア        | EE エストニア   | LI リヒテンシュタイン      | SE スウェーデン     |
| AM アルメニア        | ES スペイン    | LK スリ・ランカ         | SG シンガポール     |
| AT オーストリア       | FI フィンランド  | LR リベリア           | SI スロヴェニア     |
| AU オーストラリア      | FR フランス    | LS レソト            | SK スロヴァキア     |
| AZ アゼルバイジャン     | GA ガボン     | LT リトアニア          | SL シェラ・レオネ    |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国      | LV ルクセンブルグ        | SN セネガル       |
| BB バルバドス        | GD グレナダ    | LA ラトヴィア          | SZ スワジランド     |
| BE ベルギー         | GE グルジア    | MA モロッコ           | TD チャード       |
| BF ブルキナ・ファソ     | GH ガーナ     | MC モナコ            | TG トーゴ        |
| BG ブルガリア        | GM ガンビア    | MD モルドヴァ          | TJ タジキスタン     |
| BJ ベナン          | GN ギニア     | MG マダガスカル         | TM トルクメニスタン   |
| BR ブラジル         | GR ギリシャ    | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR トルコ        |
| BY ベラルーシ        | GW ギニア・ビサウ | 共和国               | TT トリニダッド・トバゴ |
| CA カナダ          | HR クロアチア   | マリ                | TZ タンザニア      |
| CF 中央アフリカ       | HU ハンガリー   | MN モンゴル           | UA ウクライナ      |
| CG コンゴ          | ID インドネシア  | MR モーリタニア         | UG ウガンダ       |
| CH スイス          | IE アイルランド  | MW マラウイ           | US 米国         |
| CI コートジボアール     | IL イスラエル   | MX メキシコ           | UZ ウズベキスタン    |
| CM カメルーン        | IN インド     | MZ モザンビーク         | VN ヲトナム       |
| CN 中国           | IS アイスランド  | NE ニジェール          | YU ユーゴスラヴィア   |
| CR コスタ・リカ       | IT イタリア    | NL オランダ           | ZA 南アフリカ共和国   |
| CU キューバ         | JP 日本      | NO ノルウェー          | ZW ジンバブエ      |
| CY キプロス         | KE ケニア     | NZ ニュー・ジーランド      |               |
| CZ チェッコ         | KG キルギスタン  | PL ポーランド          |               |
| DE ドイツ          | KP 北朝鮮     | PT ポルトガル          |               |
| DK デンマーク        | KR 韓国      | RO ルーマニア          |               |

## 明 細 書

表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板

5

## 技術分野

本発明は、Znめっき鋼板などに防錆性、および皮膜密着性に優れた保護皮膜を被覆してなる表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、およびその表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板に関する。

10

## 背景技術

従来、鋼板、特にZnめっき鋼板の分野においては、防錆性およびその上に形成される塗膜や樹脂層などとの密着性を向上させるために、鋼板をリン酸塩やクロム酸塩を含む溶液中で表面処理し、リン酸塩皮膜やクロメート皮膜などの保護皮膜を形成させている。しかし、リン酸塩皮膜を形成させた鋼板は耐食性に乏しく、塗膜や有機樹脂を被覆しない場合に錆を生じやすい。また、塗膜や有機樹脂を被覆した場合、密着性、特に加工時の密着性が不十分である。

15

20

25

クロメート皮膜は電解を伴わない浸漬処理や塗布処理、電解処理などの方法を用いて鋼板上に形成され、リン酸塩皮膜よりも塗膜や有機樹脂を被覆しない場合の防錆性や、塗膜や有機樹脂を被覆した場合の密着性、および加工時密着性に優れている。しかし、電解を伴わない浸漬処理や塗布処理で形成されるクロメート皮膜中には有害な6価クロムが含有されており、人体や環境に対して好ましくない影響を与え得る。また電解処理による電解クロメート皮膜は有害な6価クロムを含む溶液を用いて行われ、さらに電解中に発生するクロム酸ミストは作業環境に好ましくない影響を与え得る。

このように、クロメート皮膜を施した鋼板は防錆性や加工密着性に優れ、その

ため多方面で重用されているが、人体や環境に対して好ましくない影響を与える可能性を有しているため、優れた防錆性や加工密着性を有するクロメート皮膜に替わる処理皮膜が求められている。

その一例として、特公昭62-30265号公報は、リン酸と、酸可溶性亜鉛化合物として酸化亜鉛と、重金属促進剤および／または結晶リファイナーと、ホスホナート腐食防止剤としてアミノトリス（メチレンーホスホン酸）、および水からなる組成物および、その組成物で金属部品をコーティングすることを開示しており、耐腐食性、および塗料密着性が向上することが記載されている。

上記の特公昭62-30265号公報において、重金属促進剤としてバナジウム、チタニウム、ジルコニウム、タングステンおよびモリブデン化合物があげられ、具体的にはモリブデン酸アンモニウム、またはメタバナジウム酸アンモニウムを用いることが記載されている。また結晶リファイナーとしてニッケル、コバルト、マグネシウムまたはカルシウムの酸可溶性塩があげられ、具体的には硝酸ニッケル、硝酸カルシウム、または硝酸コバルトを用いることが記載されている。

しかし、上記の特公昭62-30265号公報に記載された組成物を用いて亜鉛めっき鋼板などの金属板に処理皮膜を形成させても、得られた表面処理金属板の特性、特に表面処理金属板に有機樹脂皮膜を被覆した有機樹脂被覆金属板における皮膜の密着性、とりわけ加工密着性は、従来のクロメート処理皮膜を形成させた表面処理金属板に及ばない。また亜鉛めっき鋼板に適用した場合は耐白錆性に乏しい。

本発明は、クロメート処理を施した表面処理鋼板に替わる、耐食性、および有機樹脂皮膜の加工密着性に優れた表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明の表面処理鋼板の製造方法は、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする。

- 5 本発明の表面処理鋼板の製造方法は、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、ホスホン酸塩とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする

- 本発明の表面処理鋼板の製造方法は、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、Mg、Alの硫酸塩の一種以上とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする。
- 10

本発明の表面処理鋼板の製造方法は、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、Mg、Alの硫酸塩の一種以上と、ホスホン酸塩とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする。

- 15 この場合、前記オキシ硫酸塩が、オキシ硫酸モリブデン、または硫酸バナジルであることが望ましい。

この場合、前記P化合物が、リン酸、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムの一種以上からなることが望ましい。

- 20 この場合、前記ホスホン酸塩が、アミノトリ（メチレンーホスホン酸）であることが望ましい。

- また、本発明の表面処理鋼板は、上記のいずれかの表面処理鋼板の製造方法を用いて、Mo、Ti、V、Zrの一種以上とPを含有する物質とZnを含有する物質とを主成分とする保護皮膜を鋼板上に被覆してなる表面処理鋼板であること
- 25 を特徴とする。

この場合、Mg、Alの一種以上を積極的に含んだ保護皮膜を鋼板上に被覆し

てなる表面処理鋼板であることが望ましい。

この場合、前記鋼板が、Znめっき鋼板あるいはZnを含む合金めっき鋼板であることが望ましい。

この場合、前記鋼板が、電解処理によるめっき鋼板であることが望ましい。

- 5 この場合、前記Znを含む合金めっき鋼板が、Zn-Cr-Moめっき鋼板であることが望ましい。

さらに本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、上記のいずれかの表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板であることを特徴とする。

- 10 この場合、前記有機樹脂が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、またはポリ塩化ビニル系樹脂のいずれかであることが望ましい。

この場合、前記有機樹脂が、コロイダルシリカ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、シランカップリング剤又はクロム非含有防錆剤の一種以上を含むことが望ましい。

15

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の表面処理浴においては、皮膜を形成させる主要成分としてMo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩と、P化合物と、Zn化合物を用いている。さらに、Mg、Alの硫酸塩の一種以上、および／またはホスホン酸塩を積極的に加えた  
20 表面処理浴を用いている。さらにまた、オキシ硫酸塩がオキシ硫酸モリブデンまたは硫酸バナジルであることを特徴とし、そして、P化合物が、リン酸、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムの一種以上からなることを特徴とする。

- 25 耐食性を向上させることを目的として、Crなどの金属をリン酸皮膜中に取り込むことが従来より実施され、とりわけCrは耐食性および塗料などの皮膜密着性に優れており、これまで多用されてきたが、上記示したように環境に有害とな

る恐れがあり、Crに替わる金属としてMo、W、Vなどを用いることが試みられている。これらの金属はいずれもモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオンなど、金属酸イオンの形で処理浴中に添加されて使用されているが、得られた表面処理皮膜はいずれもCrを用いた表面処理皮膜の特性を示すには至らなかった。

本発明においては、Crに替わる金属としてMo、Ti、V、Zrの一種以上をオキシ硫酸塩の形でP化合物およびZn化合物とともに処理液中に含有させ、この処理浴を用いて形成させた処理皮膜中に、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩とP化合物およびZn化合物に由来する物質を取り込むことにより、従来の  
10 モリブデン酸アンモニウム、バナジウム酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、チタン酸アンモニウムなどの化合物を含む処理浴を用いて形成させた処理皮膜よりも優れた皮膜特性が得られ、さらにCrを用いた表面処理皮膜と同等以上の皮膜特性が得られることが判明した。この理由についてはよく分からないが、上記のMo、Ti、V、Zrを処理浴中にオキシ硫酸塩の形で含有させることにより、Moについては3価、5価および6価のモリブデンが酸素イオン ( $O^{2-}$ ) と硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) と結びついた化合物、そして、Ti、V、Zrについては4価のTi、V、Zrが酸素イオン ( $O^{2-}$ ) と硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) と結びついた化合物から由来する物質が、PおよびZnとともに鋼板上に形成させた皮膜の骨格をなす成分となり、この皮膜が優れた防錆性を有していると考え  
20 られる。特に、前記鋼板がZnめっき鋼板あるいはZn系合金めっき鋼板である場合は、めっき皮膜中のZnや合金元素とも結びついて、Mo、Ti、V、Zrの一種以上とPとZnが主に皮膜の骨格をなす成分となり、この皮膜が優れた防錆性を有していると考えられる。また、上記皮膜中にさらにMg、Alの一種以上、および／またはホスホン酸塩を積極的に含ませることにより、より防錆性は  
25 向上すると考えられる。

さらに、これらの皮膜中には原子価の高い状態のMo、Ti、V、Zrが好ま

しい形で含まれており、他の物質を酸化させ酸化皮膜形成を促進し、自らは還元されて原子価の低い状態に移ると考えられる。この反応はクロム酸イオンが有している酸化機能と同じようなものと考えられ、皮膜の自己修復性があるために優れた防錆性を示すと考えられる。

5       以下に本発明についてその内容を説明する。

まず処理浴について説明する。本発明の処理浴は、オキシ硫酸モリブデン、硫酸チタニル、硫酸バナジル、硫酸ジルコニルであるMo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、リン酸、重リン酸アンモニウム（リン酸二水素アンモニウム）、重リン酸ナトリウム（リン酸二水素ナトリウム）などのP化合物、およ  
10       び酸化亜鉛などのZn化合物を含有する水溶液からなり、それに、耐錆性を向上させる硫酸マグネシウムや硫酸アルミニウムなど、MgまたはAlの硫酸塩の一種以上、および／またはアミノトリ（メチレンーホスホン酸）などのホスホン酸塩を加えても良い。さらにまた、電導度を向上させ処理浴を安定させるために、例えば硫酸ナトリウムや硫酸アンモニウムなどの塩類を添加してもよい。

15       オキシ硫酸モリブデン、硫酸チタニル、硫酸バナジル、硫酸ジルコニルなどの含有量の総量は3～150 g/l、好ましくは5～50 g/lである。3 g/l未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150 g/lを超えると、皮膜の色調が変化し、また皮膜の加工密着性が低下する。さらに薬品が高価であることに加えて、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加  
20       し、経済的でなくなる。

上記の金属のオキシ硫酸塩はいずれも本発明に適用可能であるが、オキシ硫酸モリブデンおよび硫酸バナジルを用いた場合は安定した処理浴が得られ、好ましい。

P化合物の含有量は3～150 g/l、好ましくは5～50 g/lである。3  
25       g/l未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150 g/lを超えると皮膜の加工密着性が低下する。さらに処理時に鋼板に付着し



て持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

上記のP化合物は、正リン酸、縮合リン酸、亜リン酸、次亜リン酸を始めとしたPを含有するPの酸素酸、酸素酸塩類などの化合物の一種以上が適用可能であるが、重リン酸化合物である重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムを用いた場合は安定した処理浴が得られ、好ましい。

Zn化合物の含有量は1～10 g/l、好ましくは2～8 g/lである。1 g/l未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な耐白錆性が得られない。10 g/lを超えると皮膜の加工密着性が低下する。さらに処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

上記のZn化合物は、酸に可溶なものであればよいが、酸化亜鉛を用いた場合は安定した処理浴が得られ、好ましい。

本発明において、上記の金属のオキシ硫酸塩の一種以上、P化合物、およびZn化合物を含有させた処理浴を用いて表面処理鋼板を作成し、それに有機樹脂を被覆した場合、良好な耐食性および皮膜密着性を示す樹脂被覆表面処理鋼板が得られる。しかし、この処理浴を亜鉛めっき鋼板に適用して有機樹脂を被覆せずに裸で用いた場合、白錆の発生を完全に抑制することはかなり困難である。そのため、処理浴にさらに硫酸マグネシウムや硫酸アルミニウムなどのMgまたはAlの硫酸塩の一種以上、および/またはホスホン酸塩を含有させる。MgまたはAlの硫酸塩の含有量は総量で3～50 g/lが好ましい。3 g/l未満では効果が得られず、50 g/lを超えて含有させても十分な効果が得られ、それ以上含有させる必要はない。ホスホン酸塩の含有量は総量で1～80 g/lが好ましい。

なお、P化合物としてMgまたはAlを含む、重リン酸マグネシウムまたは重リン酸アルミニウムを用いた場合は、MgまたはAlの硫酸塩を含有させた場合と同様の効果が得られる。

さらにまた、電導度を向上させ処理浴を安定させるために、例えば硫酸ナトリウムや硫酸アンモニウムなどの塩類を50 g/l以下含有させてもよい。

処理浴のpHは1～5が好ましく、より好ましくは2～4である。pHが1未満の場合は不均一な皮膜となり、pHが5を超えると処理浴が不安定になるとともに、皮膜の耐食性が低下する。

pH調整はアンモニア、苛性ソーダなどのアルカリ、および硫酸、リン酸などの酸の添加により行う。処理浴の温度は20～50℃の範囲が好ましい。

上記のようにして作成した処理浴を用い、鋼板に処理皮膜を生成させる。処理方法としては浸漬処理、電解処理のいずれも可能である。浸漬処理の場合、1～60秒、好ましくは2～10秒で十分な厚さの処理皮膜が得られる。60秒以上浸漬しても皮膜の厚さはそれ程増加しなくなる。

電解処理の場合は短時間で厚い皮膜が得られ、陰極処理、陽極処理のいずれも適用可能である。いずれの場合も0.5～30 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは1～10 A/dm<sup>2</sup>の電流密度で0.1～10秒間通電することが好ましい。0.5 A/dm<sup>2</sup>未満では皮膜の成長に時間がかかり過ぎ、短時間で厚い皮膜を得ることができない。30 A/dm<sup>2</sup>を超えるとヤケを生じ、均一な皮膜が得られない。10秒間を超えて通電すると皮膜が厚くなり過ぎて、処理皮膜の上に有機樹脂フィルムなどの樹脂皮膜を被覆した場合、樹脂皮膜の加工密着性が低下する。

次に、上記の表面処理皮膜を被覆する下地となる鋼板について説明する。鋼板としては、通常のアルミキルド連続鋳造鋼を熱間圧延し表面に生じたスケールを除去した熱延鋼板、熱延鋼板を冷間圧延し焼鈍を施した冷延鋼板や、これらの鋼板にSn、Ni、Co、Mo、Znのいずれか一種からなる単層めっき、または二種以上からなる複層めっきや合金めっきを施しためっき鋼板を用いることができる。その中で汎用性の高いZnめっき鋼板としては、熔融Znめっき鋼板、AlやMgを含んだ熔融Zn系合金めっき鋼板、電気Znめっき鋼板、またはZn-Ni、Zn-Fe、Zn-Co等の電気Zn系合金めっき鋼板、特に電気Zn

ーC oーM oめっき鋼板があるが、いずれも本発明に使用することができる。

本発明の表面処理は以下のようにして行う。すなわち、上記の熱延鋼板や冷延鋼板に定法を用いて酸洗処理および脱脂処理を施す。または、酸洗処理および脱脂処理を施した後、上記のいずれかのめっきを施し、めっき鋼板とする。次いで  
5 この鋼板またはめっき鋼板を、上記の処理浴中で上記の条件下で浸漬処理または電解処理し、表面処理皮膜を形成させる。

以上のようにして、本発明の表面処理鋼板を得ることができる。

次いで本発明の樹脂被覆表面処理鋼板について説明する。本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、上記のようにして作成した表面処理鋼板に、有機樹脂を被覆した  
10 ものである。有機樹脂としては、表面処理鋼板に被覆可能であれば如何なる樹脂も適用できるが、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、のいずれかを用いることが好ましい。さらに、前記有機樹脂に、コロイダルシリカ、ポリ  
15 テトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、シランカップリング剤又はクロム非含有防錆剤の一種以上を含ませることにより、潤滑性、密着性および耐食性をより向上させることができる。

ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、これらの樹脂の多価酸成分および／または多価アルコール成分の一部を他の成分と置き換えた共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単  
20 位を主体とする共重合ポリエステル樹脂、これらのポリエステル樹脂をブレンドした樹脂を挙げることができる。

ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、などのホモポリマー、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレ  
25 ン・アクリル酸エチル共重合体、オレフィン重合体などの共重合ポリマーを挙げることができる。

ポリ塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂に、ジ－（２－エチルヘキシル）フタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペートなどの可塑剤を 10～50重量部含有させたものを用いることが好ましい。

ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールＡ－ポリカーボネート樹脂が  
5 好ましい。またポリアミド樹脂としては、６－ナイロン、６，６－ナイロン、６，  
１０－ナイロン、１２－ナイロンを挙げることができる。

ウレタン系樹脂としては、環境保全の観点からは有機溶媒系樹脂よりも水に溶解または分散可能な水性樹脂が好ましく、ウレタン樹脂以外にアクリル、オレフィン、ポリエステルあるいはフッ素等で変性したウレタン樹脂が適当である。

10 アクリル系樹脂としては、水性樹脂が好ましく、アクリル樹脂以外にウレタン、オレフィン、ポリエステルあるいはフッ素等で変性したアクリル樹脂が適当である。

なお、上記有機樹脂中に樹脂層全体の硬さを高め、耐疵付き性、および耐摩耗性、さらには耐食性向上を目的としてコロイダルシリカを含有させても良い。また、  
15 潤滑性向上を目的としてポリテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンワックス等の潤滑剤粉末を含有させても良い。

さらに、クロム非含有防錆剤を含有させることにより、より耐食性を向上させる。また、シランカップリング剤を含有させた有機樹脂層を設けることが、より耐食性および密着性を向上させる。

20 有機樹脂を本発明の表面処理鋼板上に形成させる方法としては、フィルムラミネート、押し出しラミネートなどのラミネート法、粉体塗装法、ロールコート法、スプレー法、静電塗装法等、公知の塗装方法が適用可能である。ラミネート法の場合、これらの樹脂を延伸フィルム、または未延伸フィルムとして製膜し、その樹脂フィルムを本発明の表面処理鋼板に熱接着法を用いて積層してもよいし、  
25 ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、メラミン系などの接着剤を用いて表面処理鋼板に接着してもよい。さらに樹脂を加熱熔融し、直接表面

処理鋼板上に押し出して積層してもよい。

さらに、ポリ塩化ビニル樹脂のように、ポリマーと可塑剤を溶媒に溶解させてゾル状にしたものを表面処理鋼板に塗布し、その後加熱してゲル化させてもよい。

- 5 中でも、環境保全の観点から有機溶媒系樹脂よりも水に溶解または分散可能な水性樹脂を用い、有機樹脂層の厚さが比較的薄くてよいこと、塗装作業の簡便さ、および経済性の観点から、樹脂を溶解した水溶液中に本発明の表面処理鋼板を浸漬し、絞りロール等を用いて余分の樹脂溶液を除去した後、乾燥させる方法を採用することが好ましい。乾燥方法は熱風乾燥、ガスオーブン、電気オーブン、  
10 誘導加熱炉等、いずれの手段を用いてもよく、処理量と経済性の観点から最も有利な方法を採用すればよい。また、塗装被膜が生成した後、UV照射や電子線照射を併用してもよい。

以上のようにして、本発明の本発明の樹脂被覆表面処理鋼板を得ることができる。

- 15 以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例)

#### 表面処理鋼板の作成

- 厚さ 0.3 mmの冷延鋼板に、定法を用いてアルカリ電解脱脂処理及び硫酸酸洗処理を施した後、下記の条件でZnめっき、Zn-Co-Moめっき、または  
20 Zn-Ni合金めっきを施し、Znめっき鋼板、Zn-Co-Moめっき鋼板、またはZn-Ni合金めっき鋼板を作成した。

[Znめっき条件]

浴組成

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : 250 \text{ g/l}$

- 25  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 30 \text{ g/l}$

浴温 : 40 °C

電流密度 : 20 A/dm<sup>2</sup>

めっき付着量 : 5 g/m<sup>2</sup>

[Zn-Co-Moめっき条件]

浴組成

5 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 250 g/l

CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 50 g/l

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O : 0.2 g/l

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30 g/l

光沢剤 (ジシアンジアミドホルムアルデヒド縮合物の塩酸塩) : 4ml/l

10 浴温 : 40 °C

電流密度 : 20 A/dm<sup>2</sup>

めっき付着量 : 5 g/m<sup>2</sup>

[Zn-Ni合金めっき条件]

浴組成

15 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 250 g/l

NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 50 g/l

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 15 g/l

ポリビニールアルコール : 2 g/l

浴温 : 50 °C

20 電流密度 : 25 A/dm<sup>2</sup>

めっき付着量 : 5 g/m<sup>2</sup>

上記のようにして作成したZnめっき鋼板、Zn-Co-Moめっき鋼板、またはZn-Ni合金めっき鋼板に、表1から表4に示す浴組成の表面処理浴、条件で表面処理を施し、表面処理鋼板を作成した。

表 1

| 試料<br>番号 | めっき<br>鋼板の<br>種類 | 表 面 処 理 皮 膜 の 形 成 条 件   |  |   |                |  |   |
|----------|------------------|---|--|---|----------------|--|---|
|          |                  | 浴 組 成 (g/l)   |  |   |                |  |   |
|          |                  | リン硫酸塩   | リン化合物  | Zn化合物   | 硫酸塩            | Mg、Alの<br>硫酸塩  | Na、NH <sub>4</sub> の<br>硫酸塩                           |
| 1        | Zn               | MoO <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )<br>25                                       | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>25                                       | ZnO<br>10   |                |  |   |
| 2        | Zn-Co-Mo         | VOSO <sub>4</sub><br>10   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>3  | ZnO<br>1  | 50%7ミ/トリ<br>5  | MgSO <sub>4</sub><br>10  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>10                 |
| 3        | Zn-Ni            | TiOSO <sub>4</sub><br>10  | Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>10                       | ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>2                               |                | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>10                          |   |
| 4        | Zn               | ZrOSO <sub>4</sub><br>30  | Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>10                       | Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>4 | 50%7ミ/トリ<br>15 | MgSO <sub>4</sub><br>50  |   |
| 5        | Zn-Co-Mo         | Mo <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>5<br>VOSO <sub>4</sub><br>5 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>5<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>5 | ZnO<br>5  |                | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>5<br>MgSO <sub>4</sub><br>5 |   |
| 6        | Zn-Ni            | VOSO <sub>4</sub><br>50   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>50                                       | ZnO<br>2  | 50%7ミ/トリ<br>80 | MgSO <sub>4</sub><br>10  |   |
| 7        | Zn               | MoO <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )<br>50                                       | Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>10                       | ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>2                               | 50%7ミ/トリ<br>50 | MgSO <sub>4</sub><br>10  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>10 |

表 2

| 試料<br>番号 | 表 面 処 理 皮 膜 の 形 成 条 件 |     |      |                              |             |
|----------|-----------------------|-----|------|------------------------------|-------------|
|          | 処 理 条 件               |     |      |                              |             |
|          | 浴温<br>(℃)             | pH  | 処理方法 | 電流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 処理時間<br>(秒) |
| 1        | 20                    | 3.5 | 陰極処理 | 5                            | 1           |
| 2        | 40                    | 2.5 | 陰極処理 | 5                            | 0.5         |
| 3        | 50                    | 2   | 陰極処理 | 5                            | 1           |
| 4        | 40                    | 4   | 浸漬処理 | —                            | 10          |
| 5        | 30                    | 3   | 陰極処理 | 10                           | 1           |
| 6        | 30                    | 3   | 浸漬処理 | —                            | 3           |
| 7        | 30                    | 3   | 陽極処理 | 1                            | 5           |



表 3

| 試料<br>番号 | めっき<br>銅板の<br>種類 | 表 面 処 理 皮 膜 の 形 成 条 件  |  |   |                |  |   |
|----------|------------------|--|--|---|----------------|--|---|
|          |                  | 浴 組 成 (g/l)  |  |   |                |  |   |
|          |                  | リン硫酸塩  | リン化合物  | Zn化合物   | 硫酸塩            | Mg, Alの<br>硫酸塩                                       | Na, NH <sub>4</sub> の<br>硫酸塩                          |
| 8        | Zn-Co-Mo         | Mo <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   | Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>10   | ZnO<br>2  |                | MgSO <sub>4</sub><br>10                              |   |
| 9        | Zn-Ni            | VOSO <sub>4</sub><br>10  | CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>5  | ZnO<br>2  |                | MgSO <sub>4</sub><br>10                              |   |
| 10       | Zn-Co-Mo         | TiOSO <sub>4</sub><br>10<br>MoO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )<br>20<br>VOSO <sub>4</sub><br>20<br>ZrOSO <sub>4</sub><br>10 | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>50<br>Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>10 | ZnO<br>2  | 50%7ミ/トリ<br>40 |  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>10                 |
| 11       | Zn-Co-Mo         | VOSO <sub>4</sub><br>10  | Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>5  | ZnO<br>4  | 50%7ミ/トリ<br>5  |  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>50                 |
| 12       | Zn-Co-Mo         | Mo <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>15<br>VOSO <sub>4</sub><br>35  | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>35<br>Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>10               | Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>4 | 50%7ミ/トリ<br>20 | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>3 |   |
| 13       | Zn-Co-Mo         | MoO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )<br>30  | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>10   | ZnO<br>2  |                | MgSO <sub>4</sub><br>10                              |   |
| 14       | Zn-Co-Mo         | VOSO <sub>4</sub><br>10  | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>5  | ZnO<br>8  | 50%7ミ/トリ<br>10 | MgSO <sub>4</sub><br>10                              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>10 |

表 4

| 試料<br>番号 | 表 面 処 理 皮 膜 の 形 成 条 件 |     |      |                              |             |
|----------|-----------------------|-----|------|------------------------------|-------------|
|          | 処 理 条 件               |     |      |                              |             |
|          | 浴温<br>(℃)             | pH  | 処理方法 | 電流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 処理時間<br>(秒) |
| 8        | 40                    | 3   | 陰極処理 | 5                            | 1           |
| 9        | 40                    | 3.5 | 浸漬処理 | —                            | 5           |
| 10       | 40                    | 3   | 陰極処理 | 20                           | 1           |
| 11       | 40                    | 3   | 陰極処理 | 1                            | 1           |
| 12       | 40                    | 3   | 陰極処理 | 5                            | 1           |
| 13       | 40                    | 3   | 陽極処理 | 5                            | 1           |
| 14       | 30                    | 3   | 陰極処理 | 1                            | 5           |

このようにして作成した表面処理鋼板の耐食性を、下記に示す要領で評価した。  
。比較材 1 として、無水クロム酸：25 g/l、硫酸：0.1 g/l を処理浴として電解クロメート処理し、電気 Zn-Co-Mo めっき鋼板上に全クロム量として 30 mg/m<sup>2</sup> のクロム水和酸化物皮膜を形成させた電気 Zn-Co-Mo めっき鋼板を使用した。また、クロメート処理なしの電気 Zn-Co-Mo めっき鋼板も比較材 2 として使用した。

#### 表面処理鋼板の耐食性の評価

##### 耐食性

- 10 表 1 から表 4 に示す本発明の表面処理鋼板、および比較材 1、2 について、90 度折り曲げを行った試験片を用いて、JIS-Z 2371 に基づいた塩水噴霧試験を 24 時間実施した後、表面を目視観察し、平板部分と 90 度折り曲げ加工部分とを次に示す 5 段階の評点で評価した。

評点 5：表面に変化が認められない。

- 15 評点 4：表面に実用上問題とならない程度のわずかな白錆が認められる。

評点 3：表面に実用上問題となる程度の白錆が認められる。

評点 2：表面にかなりの白錆が認められる。

評点 1：表面全体に白錆が認められる。

- 20 結果を表 5 に示す。

表 5

| 試料番号  | 耐 食 性 |      | 区 分 |
|-------|-------|------|-----|
|       | 平板部分  | 加工部分 |     |
| 1     | 5     | 5    | 本発明 |
| 2     | 5     | 5    | 本発明 |
| 3     | 5     | 5    | 本発明 |
| 4     | 5     | 4    | 本発明 |
| 5     | 5     | 5    | 本発明 |
| 6     | 4     | 4    | 本発明 |
| 7     | 5     | 5    | 本発明 |
| 8     | 5     | 5    | 本発明 |
| 9     | 4     | 4    | 本発明 |
| 10    | 5     | 5    | 本発明 |
| 11    | 5     | 5    | 本発明 |
| 12    | 5     | 5    | 本発明 |
| 13    | 5     | 5    | 本発明 |
| 14    | 5     | 5    | 本発明 |
| 比較材 1 | 5     | 3    | 比較材 |
| 比較材 2 | 1     | 1    | 比較材 |

- 次に、上記の表 1 から表 4 の中から選んだ表面処理鋼板に、表 6 及び表 7 に示す樹脂をそれぞれの条件で積層し、樹脂被覆表面処理鋼板を作成した。さらに、クロメート処理なしの電気 Zn-Co-Moめっき鋼板（比較材 2）の上に有機樹脂を被覆した比較材 4 を作成した。また、従来の電解クロメート処理を行い、
- 5 電気 Zn-Co-Moめっき鋼板上に全クロム量として  $30\text{ mg/m}^2$  のクロム水和酸化物皮膜を形成させた電気 Zn-Co-Moめっき鋼板（比較材 1）の上に有機樹脂を被覆した比較材 3 を作成した。

表 6

| 試料<br>番号 | 表面処理<br>鋼板(表<br>1の試料<br>番号) | 有機樹脂の被覆条件       |          |      |   |
|----------|-----------------------------|-----------------|----------|------|---|
|          |                             | 有機樹脂            | 厚さ<br>μm | 積層方法 | 積層条件  |
| 15       | 1                           | PET-B0*<br>フィルム | 20       | 加熱接着 | 表面処理鋼板を290℃に加熱し、PET-B0を当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着後、直ちに水中に急冷する。                         |
| 16       | 2                           | PE-B0*<br>フィルム  | 20       | 接着剤  | PE-B0の片面にウレタン系接着剤を塗布し、接着剤塗布面を表面処理鋼板に当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着する。                      |
| 17       | 3                           | PET-B0<br>フィルム  | 15       | 加熱接着 | 表面処理鋼板を290℃に加熱し、PET-B0を当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着後、直ちに水中に急冷する。                         |
| 18       | 4                           | PE-B0<br>フィルム   | 15       | 加熱接着 | 表面処理鋼板を290℃に加熱し、PET-B0を当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着後、直ちに水中に急冷する。                         |
| 19       | 5                           | PVC*<br>フィルム    | 50       | ゾル塗布 | ウレタン系接着剤を塗布した表面処理鋼板にPVC:80重量部とDBP*:10重量部をエチルセリシレート10重量部と混練したゾルを塗布し、200℃に加熱してゲル化させる。 |
| 20       | 5                           | PET-B0<br>フィルム  | 30       | 加熱接着 | 表面処理鋼板を290℃に加熱し、PET-B0を当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着後、直ちに水中に急冷する。                         |
| 21       | 5                           | PET-B0<br>フィルム  | 20       | 加熱接着 | 表面処理鋼板を290℃に加熱し、PET-B0を当接し、1対のラミネートで両者を挟み付けて圧着後、直ちに水中に急冷する。                         |

注) PET-B0\* : ポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルム    PE-B0\* : ポリエチレン2軸延伸フィルム

PVC\* : ポリ塩化ビニル

DBP\* : ジブチルテレフタレート

表 7

| 試料番号  | 表面処理鋼板(表1又は2の試料番号) | 有機樹脂の被覆条件   |          |       |  |
|-------|--------------------|-------------|----------|-------|--|
|       |                    | 有機樹脂        | 厚さ<br>μm | 積層方法  | 積層条件<br>( )内の数字は重量%  |
| 22    | 7                  | ウレタン        | 1        | ローコート | 表面処理鋼板上に水溶性のウレタン樹脂をローコートした後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。   |
| 23    | 9                  | メタクリン変性アクリル | 2        | ローコート | 表面処理鋼板上に水溶性のメタクリン変性アクリル樹脂(75)+30イソシアナート(20)+Pw(4.5)+シランカップリング剤(0.5)をローコートした後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。            |
| 24    | 10                 | メタクリン変性アクリル | 0.5      | 浸漬法   | 水溶性のメタクリン変性アクリル樹脂溶液中に表面処理鋼板を浸漬し、絞りロールを用いて余分な樹脂溶液を除去した後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。                                  |
| 25    | 11                 | アクリル        | 0.3      | 浸漬法   | 水溶性のアクリル樹脂(90)+PTFE(10)溶液中に表面処理鋼板を浸漬し、絞りロールを用いて余分な樹脂溶液を除去した後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。                            |
| 26    | 12                 | ウレタン        | 1        | 浸漬法   | 水溶性のウレタン樹脂(55)+30イソシアナート(44)+シランカップリング剤(1)溶液中に表面処理鋼板を浸漬し、絞りロールを用いて余分な樹脂溶液を除去した後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。         |
| 27    | 14                 | ウレタン        | 0.5      | 浸漬法   | 水溶性のウレタン樹脂(60)+PTFE(5)+30イソシアナート(34)+シランカップリング剤(1)溶液中に表面処理鋼板を浸漬し、絞りロールを用いて余分な樹脂溶液を除去した後、乾燥し、所定の厚さの有機樹脂層を形成させた。 |
| 比較材 3 |                    | ウレタン        | 0.5      | 浸漬法   | 試料番号27と同じ積層条件で比較材1の上に被覆した。   |
| 比較材 4 |                    | ウレタン        | 0.5      | 浸漬法   | 試料番号27と同じ積層条件で比較材2の上に被覆した。   |

PTFE:ポリテトラフルオロエチレン、Pw:ポリイソシアナート

このようにして得られた樹脂被覆表面処理鋼板の皮膜密着性を、先に示した耐食性とともに下記に示す要領で評価した。

#### 皮膜密着性

樹脂被覆表面処理鋼板を絞り比 2.2 で円筒カップ状に絞り加工し、カップ側  
5 面の皮膜を粘着テープで強制剥離し、皮膜の剥離程度を目視観察し、次に示す 5  
段階の評点で評価した。

評点 5 : 剥離が認められない。

評点 4 : 実用上問題とならない程度のわずかな剥離が認められる。

評点 3 : 実用上問題となる程度の剥離が認められる。

10 評点 2 : かなりの剥離が認められる。

評点 1 : 側面全体に剥離が認められる。

以上の特性評価結果を表 8 に示す。



表 8

| 試料番号  | 特 性 評 価 結 果 |        |       | 区 分 |
|-------|-------------|--------|-------|-----|
|       | 平板部耐食性      | 加工部耐食性 | 皮膜密着性 |     |
| 1 5   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 1 6   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 1 7   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 1 8   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 1 9   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 0   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 1   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 2   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 3   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 4   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 5   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 6   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 2 7   | 5           | 5      | 5     | 本発明 |
| 比較材 3 | 5           | 5      | 5     | 比較材 |
| 比較材 4 | 4           | 2      | 4     | 比較材 |

表5に示すように、本発明の表面処理鋼板は、比較材2と比較して、優れた特性を示し、従来の電解クロメートを施した比較材1と比べても、同等以上の耐食性を有している。

- また、本発明の表面処理鋼板に有機樹脂を被覆した樹脂被覆表面処理鋼板は、
- 5 表8に示すように、電解クロメート無しのZn-Co-Moめっき鋼板の上に有機樹脂を被覆した比較材4よりも優れた特性を有し、従来の電解クロメートの上に有機樹脂を被覆した比較材3と比べても、同等以上の優れた耐食性、皮膜密着性を有している。

#### 10 産業上の利用可能性

- 本発明は、Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理、または電解処理することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法であり、さらに、Mg、Alの硫酸塩の一種以上、およびまたはホスホン酸塩を積極的に加えた水溶液中での、鋼板の浸漬処
- 15 理または電解処理を特徴とする。さらにまた、前記オキシ硫酸塩がオキシ硫酸モリブデンまたは硫酸バナジルであることを特徴とする。そして、前記P化合物が、リン酸、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムの一種以上からなることを特徴とする表面処理鋼板の製造方法である。

- 20 また、その製造方法を用いてなる表面処理鋼板、およびその表面処理鋼板に有機樹脂を被覆した樹脂被覆表面処理鋼板である。本発明の表面処理鋼板の製造方法は作業環境の保全性に優れ、その製造方法を用いてなる表面処理鋼板は耐食性に優れており、さらにその表面処理鋼板に有機樹脂を被覆した樹脂被覆表面処理鋼板は耐食性に加えて皮膜の密着性に優れている。

## 請 求 の 範 囲

1. Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。  
5
2. Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、ホスホン酸塩とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。
3. Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、Mg、Alの硫酸塩の一種以上とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理  
10 あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。
4. Mo、Ti、V、Zrのオキシ硫酸塩の一種以上と、P化合物と、Zn化合物と、Mg、Alの硫酸塩の一種以上と、ホスホン酸塩とを含有する水溶液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造  
15 方法。
5. 前記オキシ硫酸塩が、オキシ硫酸モリブデンである請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
6. 前記オキシ硫酸塩が、硫酸バナジルである請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
- 20 7. 前記P化合物が、リン酸、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムの一種以上からなる請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
8. 前記ホスホン酸塩が、アミノトリ（メチレンーホスホン酸）である、請求項2又は4に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- 25 9. 請求項1，2，5，6，7，8のいずれかに記載の製造方法を用いて、Mo、Ti、V、Zrの一種以上と、Pを含有する物質と、Znを含有する物質と

を主成分とする保護皮膜を鋼板上に被覆してなる表面処理鋼板。

10. 請求項3, 4, 5, 6, 7, 8のいずれかに記載の製造方法を用いて、  
Mo、Ti、V、Zrの一種以上と、Pを含有する物質と、Znを含有する物質  
と、MgおよびAlの一種以上を含有する物質とを主成分とする保護皮膜を鋼板  
5 上に被覆してなる表面処理鋼板。

11. 前記鋼板が、Znめっき鋼板又はZnを含む合金めっき鋼板である、請求  
項9又は10に記載の表面処理鋼板。

12. 前記Znめっき鋼板又はZnを含む合金めっき鋼板が、電解処理法によ  
って製造されたものである請求項11に記載の表面処理鋼板。

10 13. 前記Znを含む合金めっき鋼板が、Zn-Co-Moめっき鋼板である  
、請求項11又は12に記載の表面処理鋼板。

14. 請求項9～13のいずれかに記載の表面処理鋼板に有機樹脂を被覆して  
なる樹脂被覆表面処理鋼板。

15 15. 前記有機樹脂が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹  
脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、また  
はポリ塩化ビニル系樹脂のいずれかである、請求項14に記載の樹脂被覆表面処  
理鋼板。

16. 前記有機樹脂が、コロイダルシリカ、ポリテトラフルオロエチレン、ポ  
リエチレンワックス、シランカップリング剤、クロム非含有防錆剤の一種以上を  
20 含む、請求項14又は15に記載の樹脂被覆表面処理鋼板。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02356

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C 22/16, C23C22/12, C23C22/00, C25D11/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/00-22/86, C25D11/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages         | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP, 839931, A (NIHON HYOMEN KAGAKU KK),<br>14 July, 1998 (14.07.98)<br>& JP, 10-183364, A  | 1-16                  |
| A         | JP, 7-90612, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd.),<br>04 April, 1995 (04.04.95) (Family: none) | 1-16                  |
| A         | EP, 259657, A (NIPPON STEEL CORP),<br>23 March, 1988 (23.03.88)<br>& JP, 63-65086, A       | 1-16                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 June, 2000 (29.06.00)Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/16, C23C22/12, C23C22/00、C25D11/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C22/00-22/86, C25D11/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | EP、839931、A (NIHON HYOMEN KAGAKU KK) 14. 7<br>月. 1998 (14. 07. 98) & JP、10-183364、<br>A | 1-16             |
| A               | JP、7-90612、A (日本パーカライジング株式会社)<br>4. 4月. 1995 (04. 04. 95) (ファミリーなし)                     | 1-16             |
| A               | EP、259657、A (NIPPON STEEL CORP) 23. 3月. 1<br>988 (23. 03. 88) & JP、63-65086、A           | 1-16             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子



4E

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425